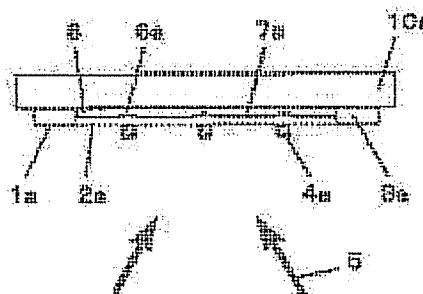


ORGANIC FIELD EMISSION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP10050478 (A)
Publication date: 1998-02-20
Inventor(s): FUJIMORI SHIGEO; HIMESIMA YOSHIO; KOHAMA TORU +
Applicant(s): TORAY INDUSTRIES +
Classification:
- international: C23C14/04; G09F13/22; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/26; H01L51/56; (IPC1-7): C23C14/04; G09F13/22; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/26
- european:
Application number: JP19970095188 19970327
Priority number(s): JP19970095188 19970327; JP19960122734 19960419

Abstract of JP 10050478 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic field emission element having excellent patterning precision and provide manufacturing method for the element. **SOLUTION:** In an organic field emission element having an electroluminescent layer of an organic compound existing between an anode and a cathode, the island regions formed by patterning a thin film layer in the element are continuously connected with parts 6a with relatively thin film thickness, as compared with parts with a prescribed film thickness. At the time of patterning of the thin film layer contained in the element, (1) a plurality of open parts 2a are formed at prescribed intervals and using a mask having reinforcing lines 4a in the directions crossing respective open parts 2a, (2) component materials of the organic field emission element sputtered by the reinforcing line 4a sides are deposited by evaporation, while turning toward the reinforcing lines 4a to form thin film layer parts 6a with relatively thin film thickness and (3) island regions 8 of the thin film layer continuously connected one another through the thin parts 6a with the thin film thickness are formed.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

Family list

1 application(s) for: **JP10050478 (A)**

1 ORGANIC FIELD EMISSION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Inventor: FUJIMORI SHIGEO ; HIMESHIMA YOSHIO (+1)

Applicant: TORAY INDUSTRIES

EC:

IPC: C23C14/04; G09F13/22; H01L51/50; (+9)

Publication JP10050478 (A) - 1998-02-20
info:

Priority Date: 1996-04-19

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50478

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/10			H 0 5 B 33/10	
C 2 3 C 14/04			C 2 3 C 14/04	A
G 0 9 F 13/22			G 0 9 F 13/22	N
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
33/26			33/26	
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-95188

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-122734

(32) 優先日 平8(1996) 4月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

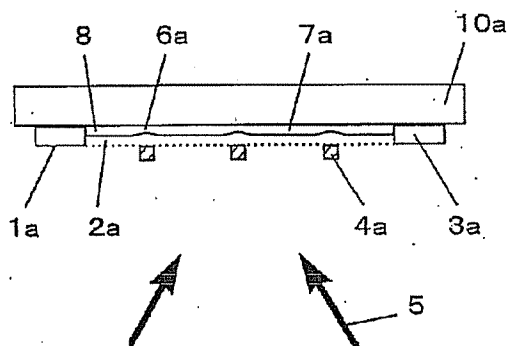
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好なパターン加工精度を有する有機電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層のパターン加工された島領域が、所定膜厚部分と相対的に膜厚の薄い部分とによって連続的につながっていることを特徴とする有機電界発光素子および、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層をパターン加工する際 (1) 所定間隔で複数の開口部を設け、開口部のそれぞれと交差する方向に補強線を有するマスクを用いて、(2) 前記補強線側から飛来した有機電界発光素子の構成材料を補強線に回り込んで蒸着せしめ、相対的に膜厚の薄い薄膜層部分を形成し、(3) 前記の膜厚の薄い部分によって連続的につながれた薄膜層の島領域を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層のパターン加工された島領域が、複数の部分が相対的に膜厚の薄い部分によってつなげられた島領域であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】パターン加工された島領域が陽極と陰極の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】パターン加工された島領域が陰極であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】パターン加工された島領域が発光層であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層をパターン加工する際（1）所定間隔で複数の開口部を設け、開口部のそれぞれと交差する方向に補強線を有するマスクを用いて、（2）前記補強線側から飛来した有機電界発光素子の構成材料を補強線に回り込んで蒸着せしめ、相対的に膜厚の薄い薄膜層部分を形成し、（3）前記の膜厚の薄い部分によって連続的につなげられた薄膜層の島領域を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 6】補強線を有するマスクとして、有機電界発光素子を製造する基板に接触するマスク面と補強線との間に隙間が存在するマスクを用いることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 7】補強線の厚さおよび幅の寸法がマスクの板厚以下であることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】複数の蒸着源から飛来した有機電界発光素子の構成材料を、補強線に対してそれぞれ異なる方向から回り込んで蒸着せしめることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 9】有機電界発光素子を製造する基板を蒸着源に対して相対的に移動させながら、あるいは回転させながら有機電界発光素子の構成材料を補強線に回り込んで蒸着せしめることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】有機電界発光素子を製造する基板とマスクを磁力によって密着させることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】有機電界発光素子の非発光部分にスペーサーを設けることを特徴とする請求項 5 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な、

電気エネルギーを光に変換できる有機電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合して発光するという有機電界発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】有機電界発光素子が高輝度に発光することは、コダック社の C. W. Tang らによって初めて示された (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の提示した有機電界発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に、蒸着法によって正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である 8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極として Mg:Ag を順次設けたものであり、10 V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m² の緑色発光が可能であった。現在の有機電界発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けるなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】高輝度および多色発光が可能であるこれらの有機電界発光素子を表示素子などに利用する検討も盛んである。しかし、日経エレクトロニクス 1996.1.29 (No. 654) p. 102 にも指摘されているように、素子のパターン加工が 1 つの大きな問題となっている。例えば、フルカラーディスプレイの場合では、所定の位置に R、G、B の発光層を形成する必要がある。従来、このようなパターン加工はフォトリソ法に代表されるウェットプロセスによって達成されるが、有機電界発光素子を形成する有機膜は水分や有機溶媒、薬液に対する耐久性に乏しい。特開平 6-234969 号公報に代表されるように、有機材料を工夫することによりウェットプロセスの可能な素子が得られることも示されているが、このような方法では素子に用いる有機材料が限定されてしまう。さらに、表示素子に必要な有機層上部の電極のパターン加工についても同様の問題がある。

【0005】このような理由から、従来は、蒸着法に代表されるドライプロセスによって有機電界発光素子を製造し、パターン加工はマスクを利用して実現することが多かった。つまり、素子を製造する基板前方にマスクを配置して、マスク開口部のみに有機層あるいは電極を蒸着するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、微細なパターンに対応するには、マスクの開口部に挟まれたマスク部分は糸のように細くなり、強度が十分でなくなるために、たわみなどによって開口部形状が変形する。その結果、従来方法ではパターンが微細であるほど素子のパタ

ーン形状の精度が悪化する傾向にあった。

【0007】本発明はかかる問題を解決し、ウェットプロセスを用いなくても製造可能な、良好なパターン加工精度を有する有機電界発光素子と、その製造方法を提供することが目的である。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を達成するために、本発明の製造方法は次のことを特徴とする。すなわち、「開口部の変形を防ぐための補強線を設けたマスクを用い、補強線によって影となる部分には蒸着物の回り込み現象を発生させて、蒸着されるパターンが補強線によって分断されることを防止する」ものである。

【0009】すなわち本発明は、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層のパターン加工された島領域が、所定膜厚部分と相対的に膜厚の薄い部分とによって連続的につながっていることを特徴とする有機電界発光素子、および陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれる薄膜層をパターン加工する際（１）所定間隔で複数の開口部を設け、開口部のそれぞれと交差する方向に補強線を有するマスクを用いて、（２）前記補強線側から飛来した有機電界発光素子の構成材料を補強線に回り込んで蒸着せしめ、相対的に膜厚の薄い薄膜層部分を形成し、（３）前記の膜厚の薄い部分によって連続的につながれた薄膜層の島領域を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における有機電界発光素子とは、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、陽極や陰極あるいは発光層などの、素子を構成する薄膜層の少くとも１つがパターン加工されているものである。

【0011】陽極と陰極は、素子の発光に十分な電流が供給できる導電性をもてばよいが、光を取り出すために少なくとも一方の電極が透明であることが望ましい。

【0012】透明な電極は可視光線透過率が３０％以上あれば使用に大きな障害はないが、理想的には１００％に近い方が好ましい。基本的には、可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましいが、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能である。その場合、カラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方法が技術的には容易である。透明電極の材質としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマを用いることも可能であり、特に限定さ

れるものでない。

【0013】本発明において特に好ましい陽極の例としては、透明基板上に置かれた酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などをあげることができる。パターン加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れたITOが特に好適な例としてあげることができる。表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために、ITOには少量の銀や金などの金属が含まれていてもよく、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをITOのガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。素子の消費電力の観点からは、ITOは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。透明基板の材質は特に限定されず、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、アラミドからなるプラスチック板やフィルムを用いることもできるが、好適な例としてはガラス板を挙げることができる。ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.7mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0014】陰極は、電子を本素子の発光層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量にドーピングしておき、その後比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電子注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などドライプロセスであればよいが、本発明では手軽にできる抵抗加熱蒸着法を使用している。

【0015】有機電界発光素子に含まれる有機層としては、１）正孔輸送層／発光層、２）正孔輸送層／発光層／電子輸送層、３）発光層／電子輸送層、そして、４）

以上の組合わせ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであってもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでもよい。

【0016】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0017】発光層材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやビレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレネン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、ペリレン、クマリン540、ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【0018】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、例えば2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)ピフェニレン(OXD-1)、1, 3-ビス(4-

tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フエナントロリン系誘導体などがある。

【0019】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサライド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0020】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10～1000nmの間から選ばれる。

【0021】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0022】本発明におけるパターン加工された島領域とは、基本的には有機電界発光素子の発光に関与する部分を意味するが、必要性によっては、発光に関与する部分のコントラストやパターン精度、電気的絶縁性を向上させる目的で形成されるような非発光部分であってもよいので、特に限定されるものではない。

【0023】発光に関与する部分としては、発光層および電極が特に重要である。これらの形状やサイズは特に限定されるものではなく、用途によって最適なものが使用される。例えば、表示素子やディスプレイの用途では、発光層と電極ならびに非発光領域のパターン形状により規定される1つ以上の発光領域が1つの画素を形成する。つまり、本発明によって加工される発光層もしくは電極のパターン形状やサイズが、画素の形状やサイズに一致している必要はない。セグメント方式やドットマトリクス方式などの表示方式によって、その画素の形状は異なるが、画素サイズとしては2mm角以下が好ましい。高精細表示の用途では、画素サイズとして500μm角以下が望ましく、さらに好適な画素サイズとして、現在実用化されているフルカラー液晶ディスプレイの単色一画素サイズである100×300μmを例示するこ

とができる。

【0024】ディスプレイ用途では、発光層や電極のパターン加工形状が繰り返しの周期をもつ場合が少なくない。その場合には、パターン加工サイズの最小ピッチは2mm以下であることが好ましく、さらには500 μ m以下であることがより好ましい。これらディスプレイは単純マトリクス型でもやTFT方式に代表されるアクティブマトリクス型であってもよく、本発明はディスプレイの構造や駆動方式を限定するものではない。

【0025】上記の電極については、有機電界発光素子における陽極および陰極の少なくとも一方を指し、必要性によっては両方の電極を本発明によってパターン加工してもよい。また、電極の導電性を向上させるために付加される、ガイド電極のようなものも含まれる。基本的には、基板上に設けられた一方の電極が先にウェットプロセスによってパターン加工されており、その上に有機層を形成したあと、本発明による方法でもう一方の電極をパターン加工することが好ましい。より好適な例としては、透明基板上で先にパターン加工された透明電極を陽極として、その上に有機層を形成し、有機層上部の陰極を本発明によってパターン加工する工程が挙げられる。

【0026】本発明によってパターン加工される非発光部分は特に限定されないが、好適な例としてブラックマトリクスや発光領域を規定するための絶縁層を挙げることができる。ブラックマトリクスは発光領域の隙間を黒くしてコントラストを向上させる。絶縁層は電極エッジの保護、発光領域の規定および電極間の絶縁性を向上させる。いずれも、材質や形状、サイズを一概に示すことはできず、用途によって最適なものが用いられる。

【0027】本発明における補強線を有するマスクの好適な例を図1を用いて説明する。マスク1aの面内に設けられた開口部2aが所定の間隔で複数存在している。そして、それぞれの開口部と交差する方向に補強線4aが設けられている。この補強線は、マスク部分3aがたわみなどによって所定の位置から動き、開口部の形状が変形することを防止する役目を担っている。図2は図1におけるAA'断面図であり、マスクの片面に補強線4aが存在しており、補強線はマスク部分3aに固定されている。上記のマスク構造は一例にすぎず特に限定されるものではない。例えば、補強線パターンが格子状であってもよいし、図3に示す断面図のように、補強線4bがマスク部分3bと一体化したような構造であってもよい。また、開口部パターンのマスクと補強線パターンのマスクとを貼り合わせるなど、複数のマスクを組み合わせることもできる。

【0028】図4に示すように、図1で例示したようなマスク1aは補強線4aが存在する反対側の面と有機電界発光素子の基板10aとが接触するように固定される。補強線側から蒸着法などによって飛来してきた素子

構成材料5は、補強線4aの影になる部分にも回り込んで付着する。その部分6aは補強線のない所定膜厚部分7aに比べて相対的に膜厚が薄くなるが、補強線によって分断されることなく、開口部2aの形状に対応した形状の島領域8が形成される。

【0029】すなわち、本発明における有機電界発光素子においては、素子に含まれるパターン加工された島領域が、所定膜厚部分と相対的に膜厚の薄い部分とによって連続的につながっていることが特徴である。ここで、所定膜厚部分とはマスク開口部のうち補強線の存在しない領域に対応して形成された薄膜層部分である。また、相対的に膜厚の薄い部分とは補強線の影に対応して形成された部分である。従って、後者は島領域を横断する線状の溝のような痕跡を示すので、蒸着むらなどの原因による島領域内の凹凸とは明白に区別される。なお、条件によっては、所定膜厚部分と膜厚の薄い部分との境界付近に、所定膜厚よりも膜厚の厚い盛り上がったような部分が存在していても差支えない。

【0030】所定膜厚と膜厚の薄い部分における最低膜厚との差については特に限定されるものではないが、対応する島領域が電極である場合には、抵抗値が大きくならないように両者の差を小さくすることが望ましい。必要な条件にもよるが、両者の差の好適な例としては所定膜厚の80%以下、より好ましくは50%以下という数値を例示することができる。

【0031】さらに、所定膜厚部分と膜厚の薄い部分との差を小さくする、すなわち、パターン加工される島領域が補強線によって分断されにくくするためには、補強線に対して複数の異なる方向から有機電界発光素子の構成材料を飛来させ、補強線に回り込んで蒸着せしめることが効果的である。このような効果を発現させる方法は特に限定されるものではないが、蒸着法のように比較的真真空度が高く、蒸着物が蒸着源から基板まで直進的に到達するようなプロセスの場合には、複数の蒸着源から蒸着物を飛来させたり、1つ以上の蒸着源に対して基板を相対的に移動させながら、もしくは回転させながら蒸着を行う方法が工程的には容易である。また、スパッタリング法などの低真空プロセスは、そもそも材料が飛来する方向がランダムな傾向にあり、飛来物が補強線を回り込んで基板上に堆積しやすいことから、好適なプロセスといえる。

【0032】本発明におけるマスクの開口部の形状とサイズは、基本的には有機電界発光素子に含まれるパターン加工形状とサイズに対応しているので、用途によって最適な寸法が選ばれればよい。マスクの板厚については一概には示せないが、微細パターンを有するマスクにおいて、マスク部分の最小幅より板厚がかなり大きいと十分な寸法精度を得ることが難しい。従って、板厚はマスク部分最小幅の2倍と同程度かそれ以下であることが好ましい。

【0033】マスクの好適な材料としては、ステンレス鋼、銅合金、鉄ニッケル合金、アルミニウム合金などの金属系材料、各種樹脂系材料が挙げられるが、特に限定されるものではない。パターンが微細なためにマスクの強度が十分ではなく、有機電界発光素子の基板との密着性を磁力によって向上させることが必要な場合には、マスク材として磁性材料を用いてもよい。好適な例としては、純鉄、炭素鋼、W鋼、Cr鋼、Co鋼、KS鋼などの焼入硬化磁石材料、MK鋼、Alnico鋼、NKS鋼、Cunico鋼などの析出硬化磁石材料、OPフェライト、Baフェライトなどの焼結磁石材料、ならびにSm-Co系やNd-Fe-B系に代表される各種希土類磁石材料、ケイ素鋼板、Al-Fe合金、Ni-Fe合金（パーマロイ）などの金属磁心材料、Mn-Zn系、Ni-Zn系、Cu-Zn系などのフェライト磁心材料、カーボニル鉄、Moパーマロイ、センダストなどの微粉末を結合剤とともに圧縮成型させたの圧粉磁心材料が挙げられる。これらの磁性材料を薄い板状に成型したものからマスクを作製することが望ましいが、ゴムや樹脂に磁性材料の粉末を混入してフィルム状に成型したものをを用いることもできる。

【0034】補強線の材料としては、マスク材料と同一であってもよいし異なってもよい。微細加工を容易に実現するためには、アクリル系、ポリイミド系などの感光性樹脂を利用することもできるが、必要に応じて選ばれよく、特に限定されない。

【0035】補強線の厚さと幅については、必要とする蒸着物の回り込み量や補強線としての必要強度などによって最適値が選ばれるので、一概にその寸法を示すことはできない。回り込み量を多くすることが必要な場合には、その厚さと幅はマスクの板厚以下であることが好ましい。さらに、マスクの両面のうち基板に接触する方の面と補強線との間に隙間が存在していることがより好適な条件として挙げられる。補強線が細いほど蒸着物の回り込みが容易になるが、はじめから細い補強線を有するマスクを作製することが難しい場合もある。このような場合には、比較的太い補強線を有するマスクを作製しておき、後から適当な方法で、例えば補強線が金属系材料であれば酸によるエッチングなどの方法を用いて、補強線をより細く加工することもできる。

【0036】補強線とマスク開口部の交差状態については、開口部の形状とそれらの配列様式によって最適化すればよく、特に限定はされない。図1に示したように、ストライプ状の開口部がその長手方向に垂直な方向に繰り返されている場合には、パターン加工された島領域において相対的に膜厚の薄い部分の面積ができる限り小さく、また開口部形状の変形防止のために最大の効果をあげるという観点から、補強線が開口部の繰り返し方向に一致していることが望ましい。

【0037】補強線の本数についても特に限定はされな

いが、膜厚の薄い部分が必要以上に多く存在すると、例えばパターン加工された電極の抵抗値が増大するなどの弊害が起こりうるので、開口部の変形防止に必要な範囲で最小本数とすることが好ましい。また、有機電界発光素子における発光輝度むらを回避するために、補強線位置は発光領域の間に存在することが望ましく、相対的に膜厚の薄い部分がその非発光領域内に収まれば、より望ましいといえる。

【0038】有機電界発光素子に用いられる基板の表面が平面である場合には、マスクと基板との均一な密着性を実現するために、高い平面性を有するマスクを使用する方が有利である。しかしながら、微細なパターンに対応するためにマスクの板厚を薄くすると、マスクの作製工程の途中で変形を受けやすくなり、マスクにうねりが生ずるなどして平面性が損なわれることがある。このような場合には、焼き鈍しなどの方法を利用してマスクの平面性を向上させてもよい。さらに、マスクは適当な形状のフレームに固定された状態で使用されることが多いが、その際も、マスクにテンションを掛けながらフレームに固定するなどして、マスクの平面性を理想状態に近づけるようにすべきである。

【0039】本発明の製造方法では、有機電界発光素子の製造面とマスクとを密着させた際に、マスクが基板上に成膜された有機層などを傷つけるのを防ぐために、有機電界発光素子の非発光部分にクッションの役割を果たすスペーサーを配置することが好ましい。このスペーサーは前記ブラックマトリクス全部あるいは一部を兼用することもできる。スペーサーの作製方法や材質は特に限定されるものではないが、フォトリソグラフィ法などを利用して、マスクの接触から発光部分を効率よく保護できるように、あらかじめ基板上に配置しておくことが工程的には容易である。スペーサーの高さは、有機電界発光素子の発光部分の厚さより高く、蒸着物のマスク部分への望ましくない回り込みによりパターン加工精度が悪化しない程度に必要であり、通常は0.5～100μmの範囲で形成されるが、特に限定されるものではなく、条件に応じて最適化すればよい。

【0040】上記スペーサーの機能は、マスク部分の基板接触面側に部分的に突起を設けて、その突起を有機電界発光素子の非発光部分に接触させることで、あるいは、マスク全面に樹脂などの比較的柔軟性のある物質をコーティングすることでも達成できる。突起やコーティングの材料は特に限定されるものではないが、フォトリソグラフィなどを利用して形成するのが工程的に容易である。

【0041】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0042】実施例1

マスク材としては、組成比がFe 54%、Ni 29%、Co 17%の磁性材料であるコパール板（外形28×36mm、厚さ50μm）を使用した。コパール板両面にフォトレジストを塗布して、片面はマスク開口部のみのパターン、他方の面は開口部に補強線を加えたパターンとなるようにフォトレジストを現像して、スプレー式の両面ウェットエッチングによって、図3のように補強線とマスクが一体化したようなマスクを作製した。1つの開口部の主な部分は長方形であり、短辺、長辺方向の長さはそれぞれ250μm、15mmである。この開口部は短辺方向にピッチ300μmで16個繰り返されている。すなわち、中央部分はピッチ300μm（開口部幅250μm、マスク部幅50μm）×16本のストライプ形状のマスクである。また、外部との電気的接続を容易にするために、この長方形開口部の長辺方向両側は、さらに7.5mmの間に1.27mmピッチ（開口部幅600μm）まで連続的に広げられている。補強線の厚さと幅はそれぞれ20μm、30μmである。従って、蒸着物を堆積する基板と補強線との間には30μmの隙間が存在することになる。これらの補強線はそれぞれのマスク開口部の長手方向に対して垂直方向に交差しており、2mm間隔で7本が並べられている。上記のマスクは、外形の等しい2mm幅のステンレス鋼枠に補強線のある方の面を合わせて、レーザー融着によって固定した。このマスクを補強線による段差のある面を上側にして（蒸着源は下側）真空蒸着装置内に固定し、その上に38×46mm、厚さ1.1mmのガラス基板を置き、さらにその上に、マスクとガラス基板との密着性を高める目的で、34×42mm、厚さ3mmの板磁石（日立金属株式会社製、H-23CV）を置いた。

【0043】装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した後、アルミナるつぼを用いた抵抗加熱蒸着法によって金属Alを1nm/sの速度で150nm蒸着した。なお、膜厚分布を平均化して、かつ補強線の影の部分に対する蒸着物の回り込みを容易にするために、蒸着中は基板を回転させた。

【0044】ガラス基板上に蒸着されたAl電極を顕微鏡で観察した写真が図5である。長辺方向の中央部における電極幅の平均値は255μmであり、そのばらつきは5%以内であった。これはマスク開口部の寸法ばらつきと同程度であった。触針式表面段差計で、補強線の影となった相対的に膜厚の薄い部分を測定したところ、所定膜厚部分との差は最大35nmであった。また、所定膜厚部分に対して90%以下の膜厚である領域の幅は20μmであった。また、電極ピッチを広げた部分を利用してテストで抵抗値を測定したところ、1つの電極の端から端までの抵抗値は約150Ωであり、補強線によって電極が分断されている箇所は皆無であった。

【0045】比較例1
補強線を設けていないこと以外は実施例1と同様にして

Al電極をパターン加工したところ、図6に示すとおり電極幅は大きくばらついた。その最大値、最小値はそれぞれ290μm、220μmだった。また、16本の電極の抵抗値の平均は123Ωであった。

【0046】実施例2

ITO透明電極膜（電子ビーム蒸着品、15Ω/□）の付いたガラス基板（厚さ1.1mm）を38×46mmの大きさに切断し、フォトリソグラフィ法によってITOを300μmピッチ（ITO残り幅270μm）×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は、外部との電気的接続を容易にするために1.27mmピッチ（ITO幅800μm）まで広げられている。この基板の洗浄を行い、UV-オゾン処理を施した。これを真空蒸着装置内に固定して、装置内の真空度が 2×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。正孔輸送材料であるビス（m-メチルフェニルカルバゾール）をタンタルボートから抵抗加熱蒸着法によって0.3nm/秒の速度で120nm蒸着し、0.35wt%のキナクリドンをドーピングした8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq3）を0.3nm/秒の速度で30nm、さらに、Alq3を0.3nm/秒の速度で70nmになるよう順次蒸着した。以上の有機物の蒸着は基板全面に行った。次に、実施例1と同様にして、ITOとマスクの開口部ストライプパターンとが直交するようにマスクをセットした。真空中において、基板を回転させながら、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング（膜厚換算量1nm）した後、Alを0.5nm/秒の速度で150nmの厚さに蒸着した。

【0047】得られた32×16画素の単純マトリクス有機電界発光素子を線順次駆動により発光させたところ、明瞭な文字表示が可能であった。1つの画素は270μm×255μmであり、その面積のばらつきは5%以内であった。また、補強線の影となった相対的に膜厚の薄い部分による発光輝度むらは認められなかった。

【0048】実施例3

陰極用マスクを以下のように作製した。まず、開口部パターンのマスクとして外形120×84mm、厚さ90μmのNi板に開口部を設けたものを用意した。図7に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2cは長さ100mm、幅250μmであり、ピッチ300μmで幅方向に200本が並んでいる。次に、補強線パターンのマスクとして、図8のような厚さ25μmのNi板に無数の正六角形開口部が並んだメッシュ状のものを用意した。補強線4cの線幅は30μmであり、正六角形の対向する二辺の間隔は200μmである。この補強線パターンのマスクを上記の開口部パターンのマスクの上に重ねて置き、それらを貼り合わせて陰極用マスクとした。陰極パターン加工の際には、このマスクの補強線の存在しない面に基板を密着させるので、基板と補強線と

の間には90 μ mの隙間が存在することになる。

【0049】発光層用マスクとしては、外形120 \times 84mm、厚さ25 μ mのNi板に開口部を設けたマスクを用意した。開口部の基本形状は長さ67.2mm、幅100 μ mのストライプであり、ピッチ300 μ mで幅方向に272本が並んでいる。図9に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2dには、開口部の変形を防止するために4.8mmごとに幅20 μ mの渡り線9が存在している。ここで、渡り線9は本発明における補強線の一形態ではあるが、この線に対する蒸着物の回り込みを必ずしも期待して設けたものではないので、便宜上「渡り線」と区別した。

【0050】上記2種類のマスクを、その平面性を損わないように注意しながら、電子ビーム溶接法によって外形が等しい2mm幅のステンレス鋼枠にそれぞれ固定した。

【0051】実施例2と同じITO透明電極膜のついたガラス基板10bを120 \times 100mmの大きさに切断し、図10のように通常のリソグラフィ法によってITOを100 μ mピッチ（ITO残り幅90 μ m） \times 816本のストライプ20にパターン加工した。次に、非感光性ポリイミドにフタロシアニン系酸化縮合物を主成分とする黒色顔料を混合したペーストを上記基板上にスピンコート法により塗布し、クリーンオープンによる窒素雰囲気下で140 $^{\circ}$ C、10分間のセミキュアを行った。ポジ型フォトリソグレイ法を用いた通常のリソグラフィ法により上記ポリイミド層をパターン加工した後で、280 $^{\circ}$ C、30分間のキュアを行い、スペーサーとブラックマトリクスとを兼ねた厚さ1.0 μ mの黒色層を形成した。図11に示すように、この黒色層30には70 \times 240 μ mの開口部31が設けられており、開口部からは下地のITOストライプ20の中心部分が露出している。また、黒色層の体積抵抗率は10 Ω cm以上あり、良好な絶縁性を有していた。

【0052】この基板を洗浄し、UV-オゾン処理を施した後で、真空蒸着機に固定して装置内の真空度が2 \times 10 $^{-4}$ Pa以下になるまで排気した。まず、それぞれ正孔輸送材料として、銅フタロシアニンを20nm、ビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）を100nm、基板全面に蒸着して正孔輸送層32を形成した。次に、発光層用マスクを基板前方に配置し、基板後方に110 \times 100mm、厚さ10mm、残留磁束密度0.3Tのフェライト系板磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクのストライプ状開口部2dと基板のITOストライプ20との中心線が一致し、かつ、渡り線9が黒色層開口部31を干渉しないように位置をあわせた。真空中で、青色発光層40として0.3wt%のペリレンをドーピングしたビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト）-パラフェニルフェノラトアルミニウム（BA1q₃）を30nm、さらに、BA1q₃を70

nm順次蒸着した。発光層用マスクを基板に対して1/3ピッチだけずらしてから基板と磁石とを固定し、隣のITOストライプ上に緑色発光層41として0.3wt%のキナクリドン（ドープ）したAlq₃を30nm、さらに、Alq₃を90nm順次蒸着した。同様に、さらに隣のITOストライプ上に赤色発光層42として0.3wt%の4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（パラジメチルアミノステリル）-4-ピラン（DCM）をドーピングしたAlq₃を30nm、さらに、Alq₃を80nm順次蒸着した。それぞれの発光層は図12のようにITOストライプ20の3本おきに配置され、ITO露出部分を完全に覆っている。この後、発光層用マスクを取り外し、基板全面に発光層被覆層43としてAlq₃を20nm蒸着した。次に、陰極用マスクを基板前方に配置し、基板後方に前記と同じ磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクの補強線の存在しない面に基板を密着させ、ストライプ状開口部2cが基板のITOストライプ20と直交し、しかも、黒色層開口部31の中心に一致するように位置をあわせた。真空中において基板を回転させながら、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気（膜厚換算量1nm）にした後、Alを200nmの厚さに蒸着して幅260 μ mの陰極50を形成した。図13および14に模式的に示すように、最終的に816本のITOストライプ上に赤、緑、青色（RGB）の発光層が交互に並び、ITOと直交するようにピッチ300 μ mの陰極が200本並ぶ単純マトリクス型カラーディスプレイが得られた。RGBからなる3つの発光領域が1画素を形成するので、本ディスプレイは300 μ mピッチで272 \times 200画素を有することになる。なお、図14では説明を容易にするために黒色層30の厚さが発光部分より薄く描かれているが、実際には発光部分より厚く形成されており、マスクとの接触から発光部分を保護するスペーサーとしての機能を十分に果たしていた。

【0053】作製したディスプレイを発光させたところ、各発光領域はRGBそれぞれ独立の色で輝度むらもなく発光した。発光領域の大きさは70 \times 240 μ mであり、黒色層の開口部サイズと一致していた。各ストライプ状陰極50については、所定膜厚部分7bが相対的に膜厚の薄い部分6bによって分断されることなく接続されており、100mmの長さ方向に渡って電氣的に十分低抵抗であった。一方、幅方向に隣り合う陰極同士の短絡は皆無で、完全に絶縁されていた。また、このディスプレイでは線順次駆動による明瞭なパターン表示とそのマルチカラー化が可能であった。

【0054】

【発明の効果】本発明における、マスク開口部の形状変形を防止するための補強線を設けたマスクを用いることは、ウェットプロセスを用いずに、良好な微細パターン加工精度をもつ有機電界発光素子を製造する上で有用で

ある。また、補強線の影に蒸着物が回り込むために、マスク開口部に対応した薄膜層パターンが補強線によって分断されることはない。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の補強線を設けたマスクの一例を示す平面図である。

【図２】図１のマスクのＡＡ'断面図である。

【図３】補強線とマスクが一体化したマスクの一例を示す断面図である。

【図４】図１のマスクを用いて、パターン加工された島領域を基板上に形成する様子を説明するＢＢ'断面図である。

【図５】実施例１によってパターン加工されたＡ１電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図６】比較例１によってパターン加工されたＡ１電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図７】実施例３で使用した陰極用マスクにおける開口部パターンの概要を説明する平面図である。

【図８】実施例３で使用した陰極用マスクにおける補強線パターンの概要を説明する平面図である。

【図９】実施例３で使用した発光層用マスクの概要を説明する平面図である。

【図１０】実施例３の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である（ITOパターン加工段階）。

【図１１】実施例３の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である（黒色層形成段階）。

【図１２】実施例３の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である（RGB発光層形成段階）。

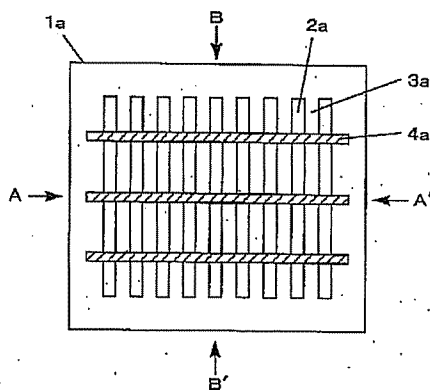
【図１３】実施例３で作製した有機電界発光素子の概要を説明する平面図である。

【図１４】図１３のＣＣ'断面図である。

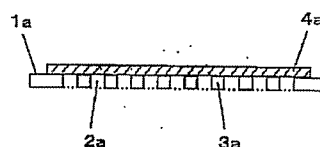
【符号の説明】

- 1 a、1 b マスク
- 2 a、2 b、2 c、2 d 開口部
- 3 a、3 b、3 c、3 d マスク部分
- 4 a、4 b、4 c 補強線
- 5 有機電界発光素子の構成材料（蒸着物）
- 6 a、6 b 相対的に膜厚の薄い部分
- 7 a、7 b 所定膜厚部分
- 8 パターン加工された島領域
- 9 渡り線
- 10 a、10 b 基板
- 20 ITOストライプ
- 30 黒色層
- 31 黒色層開口部
- 32 正孔輸送層
- 40 青色発光層
- 41 緑色発光層
- 42 赤色発光層
- 43 発光層被覆層
- 50 陰極

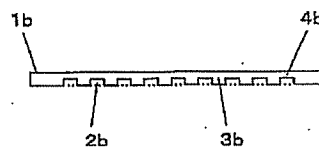
【図１】



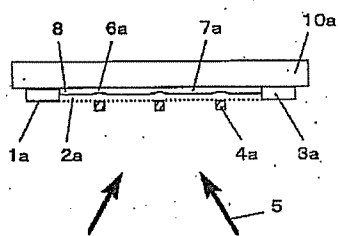
【図２】



【図３】

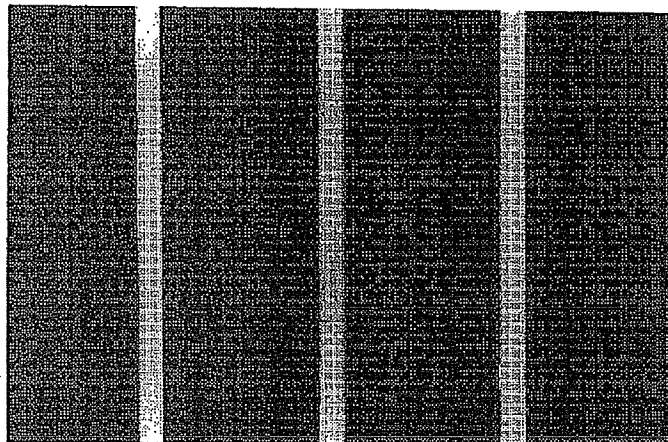


【図4】



【図5】

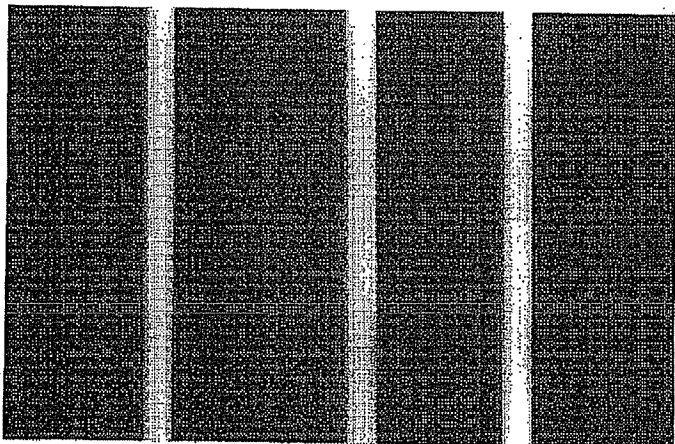
図面代用写真



300 μ m

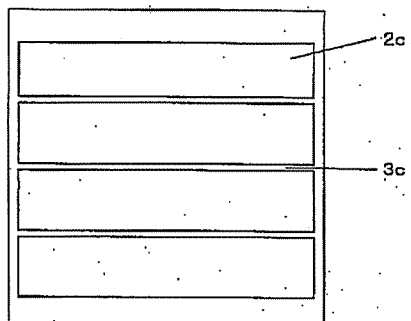
【図6】

図面代用写真

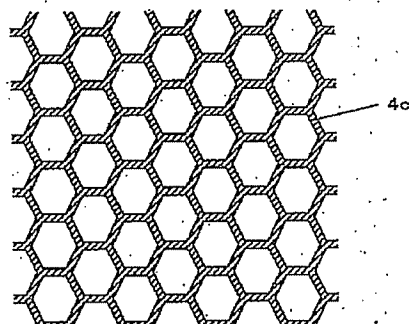


300 μ m

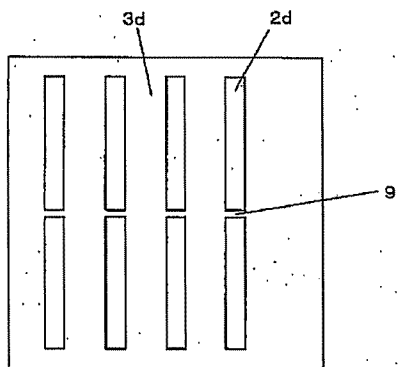
【図7】



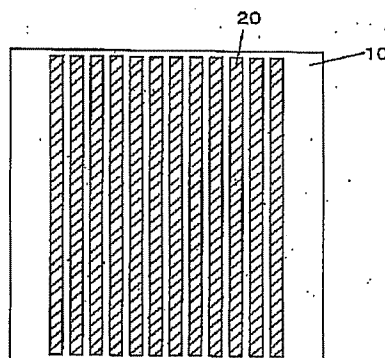
【図8】



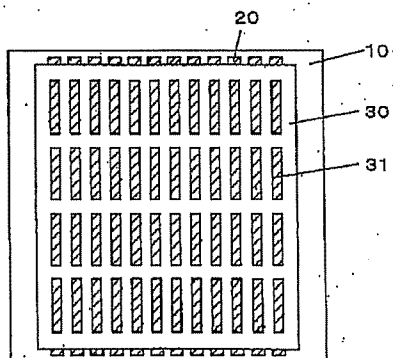
【図9】



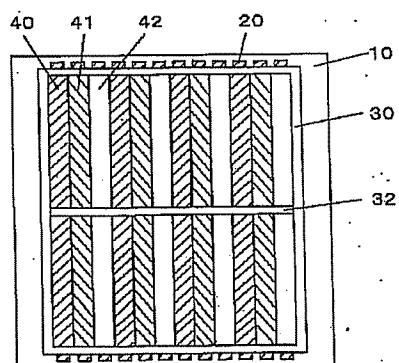
【図10】



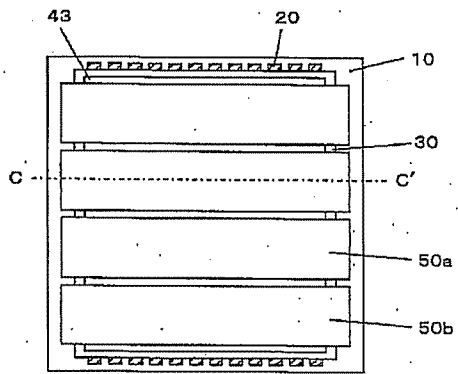
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

